

特 許 公 報

昭34-8843

公告 昭 34.10.1 出願 昭 31.9.29 特願 昭 31-25038

優先権主張 1955.9.30 (アメリカ国)

発 明 者	ウォルター、フランシス、フィッシャー	アメリカ合衆国オハヨー州サークルビル、ノースビックアウエイストリート 558
出 願 人	イー、アイ、デュボン、デ、ニモアス、エンド、コムパニー	アメリカ合衆国デラウエア州ウイルミントン市 98、マーケット、ストリート 1007
代理人 弁理士	小 田 島 平 吉	(全 4 頁)

ポリエステル連続製造方法

図 面 の 略 解

図面は本発明方法を実施する装置の線図的工程図を示す。

発明の詳細なる説明

本発明はポリエステル、特にジアルキルテレフタレート及びエチレングリコールからのポリエチレンテレフタレートの連続製造における改良に関する。例えば、熔融されたポリエチレンテレフタレートを連続的に製造する場合、エチレングリコール、ジメチルテレフタレート及び選択された触媒は連続的にエステル交換塔に供給されそして単量体即ちビスー2-ヒドロキシエチルテレフタレート並に低分子量重合体が連続的に該塔の底部から引出される。然る後、前述の組成の単量体は連続的に予備重合塔中に供給される。而して、この予備重合塔は(1)単量体を重合して低分子量の重合体を生成し、そして(2)連続的に重合液からグリコールを排出する作用を為す。流出した低分子量のポリエチレンテレフタレートは其の後で、グリコールの発生と共に更に重合が行われる“仕上げ上器”即ち最終重合容器中に供給される。フィルム又は織糸を形成するに適する流出する重合体は該最終重合容器からスクリーンポンプにより引出される。重合体の品質を調節し、フィルム成型又は織糸紡糸操作に高品質の重合体の連続的供給を充分提供し、最終重合容器から重合体が溜出する事を防ぎ且溜出した重合体による最終重合容器のグリコール縮合系の汚染或は汚濁を防ぐ為に、“仕上げ上器”即ち最終重合容器内の熔融した重合体の液高を或る所望の範囲内の高さに調節する事は非常なことである。一般に仕上げ上器には実際上一連の個々の区画が設けられるように構成され、重合中の物質はその粘度が増加するに従つて連続的に該区画中を移動する。若し最終重合容器内の液高が過剰の高さに上昇せしめられるならば、可成り高分子量の重合体を含有する区画に直接に低分子量重合体が可成り副次的に混入する事が起るかも知れない。更に最終重合容器内に於て液高が高いと発泡を起す原因となり、発泡が起るとグリコール蒸気系へ液状重合体が可成り混入することになる。此の事は単に幾分かの重合体生成物の損失をもたらすのみならず又蒸気凝縮系を閉塞し易い。仕上げ器内に於て液状重合体の液面が高いことは又次の理由によつて避けねばならないことである。即ちその理由は過剰の液が最終重合容器の上壁を洗滌するようになったとすると、容器の未洗滌壁に蓄積する傾向のある分解された重合体粒子及びゲル化した重合体の粒子が容器

内の重合体の主体中に流しこまれるからである。此等の粒子は次に成型されるフィルム或は織糸中の汚染物として現われる。他方、若し最終重合容器内の液高が所望の液高より下に低下せしめられるならば、成型又は紡糸操作への重合体を計量する次の計量ポンプへ流出する重合体の流れが不充分となつて材料の均一な流動を与えることが出来なくなる。此の場合、重合体計量ポンプは“空になり”、そして成型又は紡糸操作への液状重合体の流動は均一な供給状態とならないで断続的なものとなる。押出成型操作への重合体の流れがこのように中断すると、押出成型及び延伸操作を終いには停止せざるを得なくなる。若し成型又は紡糸操作へ重合体を供給する計量ポンプが“空になる”事を防ぐ為に速度を低下させると、成型フィルム又は織糸のゲージ均一度は逆に影響を受け、成型或は紡糸操作を終いには停止する必要が生じる。最終重合容器内の重合体の液高は勿論、ポリエステルの形成すべき出発反応材料、例えばポリエチレンテレフタレートを製造するに当つてはエステル交換塔へのエチレングリコール或はジメチルテレフタレート又はその両者の連続的な供給を増加し又は減少する事により調節される。しかし此等の出発反応材料の供給をこのように変化させることは、特にこのような変化は比較的急速に連続して、例えば1/2時間の操作期間中に数回行わねばならぬので、エステル交換塔の円滑な操作を乱し易い。供給をこのように変動させることはエステル交換塔の操作を乱し易く、この理由で、前記の方法は望ましくない。

又、最終重合容器内における液状重合体の液高は又或る程度迄、エステル交換塔のカランドリア(低部)により多くの単量体を返送する事によつても調節することが出来る。此の技術によつては最終重合容器内の液体重合体の液高を広範囲に変え得る許容範囲は制限され、又此の場合更に、エステル交換塔の操作を乱すという危険が増加する。最終重合容器内の液高は容器からより多くの又はより少い割合で重合体を引出す事によつても調節することが出来るが、押出装置への重合体の流動は比較的に一定に維持されねばならないのに、この場合重合体の流動が不当に乱されるので、此の技術は満足すべきものではない。押出成型装置への重合体の流動が不均一であると、延伸中に極めて屢々フィルム又は織糸が破断する。

従つて、本発明の第1の目的は縮重合反応によるポリエステルの連続重合操作の他の容器における操作条件を恒常

乱す事無く、仕上げ容器中の液状重合体の液高を調節する便利且簡単な方法を提供する事である。特に本発明はポリエチレンテレフタレート連続製造における仕上げ容器内の液状重合体の液高を調節する満足な方法を提供する事である。更に本発明の目的とする所は以下の記載から一層明瞭になるであろう。

此等の目的は、以下の如き本発明方法によつて達成することが出来る。即ち、本発明は、最初の成分を連続的に反応せしめて単量体の連続流を生成させ、該単量体を次に連続的に重合して蒸気状の副生物の発生を伴つて比較的低分子量の重合体の連続流を生成し、得られた重合体を蒸気状の副生物の発生を伴つて更に最終重合容器中で連続的に重合させて、高分子量の重合体の連続流を生成させる縮重合反応によるポリエステル連続製造において、前記の高分子量の重合体と化学的に同一である固体重合体の調節された量を前記の予備重合(前重合)工程の前で前記の単量体の流に溶解し、且この際溶解する重合体の量を前記の最終重合容器内の重合体の液高を実質的に一定に維持するように調節することから成る。

斯くして、本発明方法は、前記の如く最初の成分を連続的に反応せしめて単量体の連続流を生成させ、該単量体を次に連続的に重合して蒸気状の副生物の発生を伴つて比較的低分子量の重合体の連続流を生成し、得られた重合体を蒸気状の副生物の発生を伴つて更に最終重合容器中で連続的に重合させて高分子量の重合体の連続流を生成させる縮重合反応によるポリエステルの製造に適用することが出来る。この様なポリエステルとしては、例えば、

- (1) 乳酸、 ω -ヒドロキシカプリン酸、 ω -ヒドロキシカプロン酸等のヒドロキシ酸から直接又はそれらの適宜の誘導体から得られるポリエステル類
- (2) 二塩基酸とグリコール類から直接又はそれらの適宜の誘導体から得られるポリエステル類：

なお、前記の二塩基酸としては例えばカルボン酸、シユウ酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、セバチン酸、ヘキサデカメチレンジカルボン酸、フタル酸等があげられ、又グリコール類としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、デカメチレングリコール等があげられる。

なお、前記のポリエステル類としては、勿論例えばテレフタル酸アルキルエステルとエチレングリコール等との反応の如きエステル交換反応によるポリエステル類が含まれる。

本発明方法は或る特定の型の操作装置を使用することに限定されるものではない。一般に、本発明方法は或る単量体の連続した供給源と、予備重合体“(prepolymer)”を生成する為に重合する単量体から可成りの量の蒸気状の副生物を引出す作用を有する重合容器と、及びより高分子量の即ちより粘稠な重合体を生成する為に前重合体の最終的な重合を行う容器とに結びつくものである。重合容器における液状重合体の液高を調節することの重要性は重合系

重合容器に於てはその型が如何なるものであつてもその重合容器中の液高を調節することは、重合する物質から急速に蒸気状の副生物を遊離せしめる為に最大の表面積を生ぜしめる事が重要であるという事から考えて概して重要な要素となる。

本発明方法を実施するに適當な予備重合塔としては例えば米国特許第 2727882 号明細書に記載されたものを、又最終重合容器としては同じく米国特許第 2758915 号明細書に記載されたものをあげることが出来る。此の装置は堅牢な円盤を架支した 2 本の回転軸と重合体の表面積を生ずる為に攪拌する輪とを具備する円筒状外套より成るものである。

次に、ジアルキルテレフタレートとエチレングリコールからポリエチレンテレフタレートを連続的に製造する場合を例にとつて本発明方法を説明する。

普通、約 0.1~0.3 の範囲内の極限粘度を有する予備重合体を連続的に最終重合装置に供給する。容器の区画を通して流動する液状重合体の固有粘度は重合体が容器の導出端の方に進行するに従つて増加する。その理由は、重合が進行し、そして蒸気状のエチレングリコール副生物が連続的に引出されるからである。この流出した重合体は 0.45~1.2 の範囲内の極限粘度を有する。

予備重合前に於て添加するフレーク状の重合体はその最大寸法が約 3/16in より大でない比較的小さい粒子の形態でその単量体に添加される事が望ましい。重合体溶解槽からの排出口は未溶解の大きい粒子が予備重合及び最終重合容器中に運ばれる事を防ぐ為に 50 メッシュの篩で覆われている。固体重合体の便利な供給源としては、次いで行われるべきフィルムの横の延伸を容易にする為にフィルムの押出成型中フィルム上に一般に生成される粒状の端部をフィルムから縦に裂断して出来た屑フィルムにより提供される。フィルムの縦捏した端分、廃品、廃棄繊維及び類似物も又前述のようにきめられた寸法の粒子に縮小された後に使用される。

此の重合体フレークの溶解を行ふ為に、エステル交換塔から流出した単量体を攪拌容器中に導入し、ここに重合体フレークを連続的に添加し、約 225~240℃ の範囲内の温度で望ましくは約 235℃ で攪拌しながら単量体中に該重合体を溶解する。単量体に対する重合体フレークの供給量を増減する事により最終重合容器内の液状重合体の液高は所望の範囲内の液高に維持される。

最終重合容器内の液高の調節を最適に行ふには、重合体フレーク(即ち粒子)を反応塔即ちエステル交換塔に供給されるジメチルテレフタレートの重量を基として 10~30 (重量)% の割合で単量体に添加する事が望ましい。このことは又、実質的に連続方法に於て生成される終局の重合体の重量を基として 10~30% の重合体フレークが単量体に添加されるという事に等しい。これより多くの又は少ない量の重合体フレークが添加されても良く、50% のような多量はこの系に導入することも出来る。

重合体の粒子の代りに、単量体の添加される量が重合系

する必要がある。添加される単量体の量は普通に使用される重合装置の受容力に過重の負担を与えることとなる。何となれば更に多量の単量体が重合されることが必要となるからである。この添加される単量体の量と共に多量のグリコールがまた発生し、それが装置の受容力に附加的な負担を与えることとなる。併しながら重合体の添加は、添加した重合体粒子の附加的な重合が必要でないで重合装置に何も負担を与えない。重合体粒子は廃棄フィルム、廃品その他類似物の形で単量体よりも遙かに即効的に使用される。重合系に重合体粒子の添加は、仕上げ装置中の重合体水位を一定に維持し、かくして重合装置から押出装置へ重合体を連続的な流れとせんための方法を導くものである。

重合体の流れは確実であり、重合体の波立ちによつて中断されない。本発明は連続的にポリエステルを製造せんとする最初の工業的に実行可能な方法及びまたポリエステルの重合体を直接的に重合装置から押出装置へ連続的な流れとするための最初の工業的実行可能な方法を提供するものである。

次の実施例は本発明の原理及び実施を更に例証するものである。

此の実施例は本発明の改良を具現する連続重合方法の工程図を線図的に例示する図面を参照して読まれたい。

実施例

エチレングリコールとジメチルテレフタレートとを連続的に反応せしめる為、に連続エステル交換反応塔を使用した。此の反応塔はビスー2ーヒドロキシエチルテレフタレート及び平均4より小の重合度を有する其の低分子量重合体を含有する液体を連続的に供給することができた。エステル交換塔に対するジメチルテレフタレートの供給割合は100lb/inであり、塔に供給されたエチレングリコール/ジメチルテレフタレートのモル比は2.1/1であつた。流出したビスー2ーヒドロキシエチルテレフタレート及び其の低分子量重合体を適当な攪拌装置を設置した容器中に導入した。此の容器内の液体の温度を約235℃に維持した。フレーク状態のポリエチレンテレフタレートとを連続的にこの容器中に供給して単量体に溶解した重合体容液を形成させた。此の容器へのポリエチレンテレフタレートフレークの平均供給量は25lb/inであつた。

生成した重合体の単量体溶液を米国特許第2727882号に記載された型の連続予備重合容器の底部に連続的に導入した。エチレングリコールを前記の予備重合塔の頂部に設けた溜出分離器の頂部から連続的に引出した。この時のグリコールは蒸気状態であつた。又0.19~0.22の極限粘度を有する液状の熔融したポリエチレンテレフタレートを予備重合塔の最上部のフレークの真下の液体取出口から引出した。

この低分子量重合体(予備重合体)を米国特許第2758915号に記載された型の最終重合容器に連続的に供給した。低分子量重合体の次の重合は、液状重合体が重合容器中を移動するに従つて連続的に行われ、そして得られた重合体流出物は約0.65の固有粘度を有した。此の重合体を次に、液状重合体がフィルム状態で押出成型され冷却面を流延され

る押出成型用の型(図示されていない)へ計量して送つた。

此の操作中最終重合容器の出口端における液状重合体の液高を絶えず観察した。重合容器の出口端における液高特定の操作条件に望ましいと考えられる液高以上に上昇し又はそれ以下に落下する方向に傾く場合此の連続系への重合体フレークの供給量を此の液高における変動を償う為に減少又は増加させた。此の特別の実験において此の系の重合体フレークの供給量は19時間の間に互に25lb/時~15lb/時変動した。

以上、本発明方法をポリエチレンテレフタレート製造について説明したが、他のポリエステルを製造する場合に於ても本発明によれば前記とほぼ同様の操作を行うことによつてその最終重合容器内の液高を絶えず一定にすることが出来る。

最終重合容器内の液状重合体の液高に関する本発明の技術を使用する効果は如何なる他の方法或は装置により行われるよりも可成り一層早い。更に本方法は又重合体溶解容器への固体フレークの供給量を増減する事は比較的簡単な事項であるという操作の簡易性についての利点を有する。

特 許 請 求 の 範 囲

連続的に出発反応材料を反応せしめて重合し得る単量体を生成せしめ、該単量体を連続的に予備重合せしめて低分子量の重合体を生成せしめ、更に最終重合容器中で該重合体を連続的に重合せしめてより高分子量の重合体を生成せしめ、且最終重合容器から連続的に該高分子量重合体を取り出す工程より成る縮重合反応によるポリエステルの連続製造法において、生成されるポリエステルと同一の化学的組成を有するポリエステルの粒子を、最終重合容器中の液高を実質的に一定に維持するように調節された割合で、予備重合前に単量体中に溶解する事ように該最終重合容器中の重合中の物質の液高を維持することを特徴とするポリエステルの連続製造法。

附 記

1 テレフタル酸低級ジアルキルエステルとエチレングリコールとを連続的に反応せしめてビスー2ーヒドロキシエチルテレフタレートを生成せしめ、ビスー2ーヒドロキシエチルテレフタレートを連続的に予備重合せしめて低分子量ポリエチレンテレフタレートを生成せしめ、更に最終重合容器内で低分子量ポリエチレンテレフタレートを連続的に重合して高分子量ポリエチレンテレフタレートを生成せしめ、且最終重合容器から該ポリエチレンテレフタレートを連続的に取出す工程より成るポリエチレンテレフタレートの製造方法において、ビスー2ーヒドロキシエチルテレフタレートにポリエチレンテレフタレートの粒子を、液高を実質的に一定に維持するように調節された割合で予備重合前に溶解する事により該最終重合容器内の重合中の物質の液高を維持する特許請求の範囲記載の方法。

2 ポリエチレンテレフタレートの粒子は約225~240℃の温度に維持されたビスー2ーヒドロキシエチルテレフタレート中に溶解される附記第1項に記載の方法。

